Zur Kenntnis
des
p-Diamidodibenzylsulfids.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
vorgelegt von

Friedrich Bofinger
aus Tuttlingen (Württemberg).

Tag der Prüfung: 1. Mai 1895.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0174

Einleitung.

Über die Amidoderivate des Benzylalkohols war bis vor einigen Jahren wenig gearbeitet worden, obgleich das Studium sowohl des Ortho- wie Para-Derivates nach verschiedener Richtung von besonderem Interesse sein musste.

Der Grund hiefür ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, dass die Beschaffung grösserer Mengen dieser Substanzen mit Schwierigkeiten verbunden war.

Der o-Amidobenzylalkohol entsteht, wie Friedländer[1]) und Henriques gezeigt haben, bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds in geringer Menge, in glatter Weise erhielten sie den Körper durch Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols.

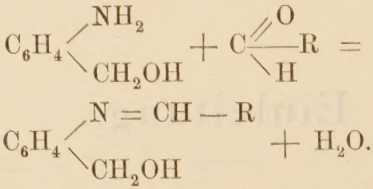
Dieser wurde zuerst von Paal[2]) durch acht- bis zehnstündiges Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit Natriumacetat oder Natriumbenzoat und Verseifen des gebildeten Esters mittelst alkoholischer Kalilauge dargestellt. Söderbaum und Wiedmann[3]) erhielten den o-Nitrobenzylalkohol durch fünfstündiges Kochen bestimmter Mengen o-Nitrobenzylchlorid mit Kaliumkarbonat und Wasser.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XV, 2109.
[2]) Ber. XV, 2961.
[3]) Ber. XXV, 3291.

C. Paal und Laudenheimer[1]) stellten eine grosse Anzahl Kondensationsprodukte des auf diese Weise leicht zugänglich gewordenen o-Amidobenzylalkohols mit Aldehyden und Ketonen dar.

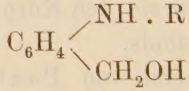
Mit den Aldehyden reagierte derselbe fast immer nach der Gleichung:



Eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigte der o-Amidobenzylalkohol gegen Ketone, von welchen nur das Aceton in glatter Weise reagierte unter Bildung von i-Propylen-o-Amidobenzylalkohol:

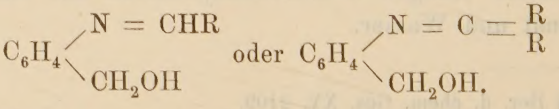
$$(CH_3)_2C = N - C_6H_4 - CH_2OH.$$

Sie untersuchten ferner die Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf o-Amidobenzylalkohol. Die Einwirkung ist jedoch eine sehr langsame. Bei längerem Stehen scheiden sich zwar die betreffenden Jodhydrate krystallinisch ab, es gelang ihnen aber nicht, auf diese Weise Homologe des Alkohols vom Typus:



herzustellen.

Sie versuchten daher zu diesen Verbindungen auf andere Weise zu gelangen und zwar durch Reduktion der aus Aldehyden beziehungsweise Ketonen und o-Amidobenzylalkohol entstandenen Kondensationsprodukte von der allgemeinen Formel:



[1]) Ber. XXV, 2962.

Durch Addition von zwei Wasserstoff-Atomen mussten die gesuchten Derivate entstehen, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} N = CH \cdot R \\ CH_2OH \end{cases} + 2\,H =$$

$$C_6H_4\begin{cases} NH - CH_2 \cdot R \\ CH_2OH. \end{cases}$$

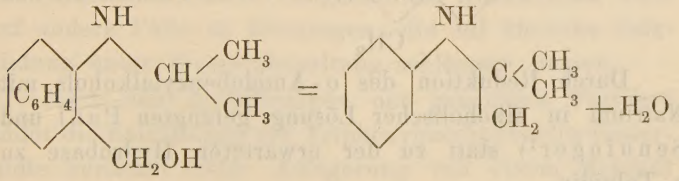
In der That gelang es ihnen, aus dem oben erwähnten i-Propylen-o-Amidobenzylalkohol durch Reduktion mittelst metallischem Natrium in alkoholischer Lösung den i-Propyl-o-Amidobenzylalkohol herzustellen.

$$C_6H_4\begin{cases} N = C<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ CH_2OH \end{cases} + 2\,H$$

$$= C_6H_4\begin{cases} NH - CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ CH_2OH. \end{cases}$$

Während ersterer unzersetzt destilliert, verliert der i-Propyl-o-Amidobenzylalkohol beim Destillieren ein Molekül Wasser.

Die auf diese Weise entstandene neue Base destilliert unzersetzt etwas über 200° Ihre Bildung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

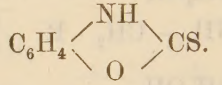


Paal und Laudenheimer stellten die Base $C_{10}H_{13}N$ nach obiger Konstitution als Dimethyldihydrindol fest.

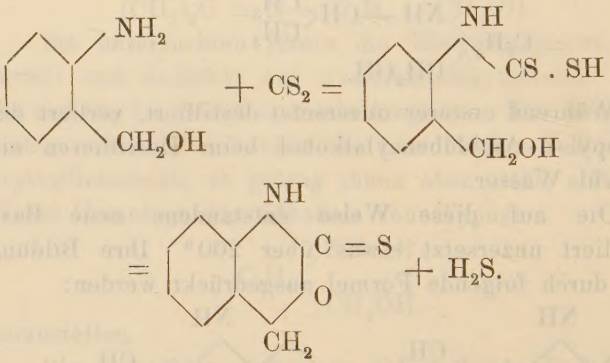
Es war den beiden Forschern also gelungen, vom o-Amidobenzylalkohol zu Körpern mit ringförmiger Bindung zu gelangen.

Ähnliche ringförmige Konstitution zeigt auch das durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol erhaltene Produkt.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidophenol entsteht das Thiocarbamidophenol



In gleicher Weise reagiert Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen mit o-Amidobenzylalkohol in alkoholischer Lösung, indem sich intermediär das Salz der Dithiocarbaminsäure bildet, welches unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung in einen Körper von der Zusammensetzung C_8H_7NSO zerfällt, welchen Paal und Laudenheimer wegen seiner Beziehung zu den Cumazonsäuren als Thiocumazon bezeichneten.



Durch Reduktion des o-Amidobenzylalkohols mit Natrium in alkoholischer Lösung gelangten Paal und Senninger[1]) statt zu der erwarteten Hydrobase zu o-Toluidin.

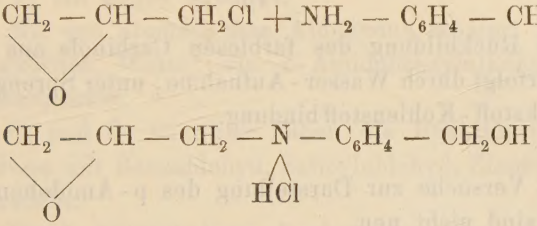
Bei der Einwirkung von α-Naphtol, β-Naphtol und Resorcin in alkalischer Lösung auf den diazotierten o-Amidobenzylalkohol erhielten sie die charakteristischen Oxyazo-Farbstoffe.

---

[1]) Ber. 27, 1084.

Aus dem sauren Diazobenzylalkoholsulfat stellten sie nach der Griess'schen Reaktion durch Austausch der Diazogruppe gegen Hydroxyl den o-Oxybenzylalkohol, das Saligenin, dar.

Von den Reaktionsprodukten zwischen o-Amidobenzylalkohol einerseits und Methylal, Phosgen, Chloraceton, Monochlorhydrin, Epichlorhydrin andererseits konnte nur die aus letzterem und dem o-Amidobenzylalkohol entstehende Verbindung in reiner Form dargestellt werden. Sie entsteht durch einfache Addition der Komponenten statt des nach der Gleichung:

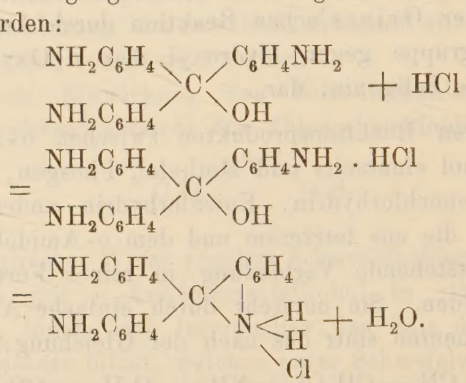


zu erwartenden salzsauren o-Glycidamidobenzylalkohols.

Der p-Amidobenzylalkohol schien als einfachstes Carbinol besonders geeignet, die Untersuchung der von E. und O. Fischer für die färbenden Salze der Triphenylmethanfarbstoffe festgestellten Konstitution auch auf andere Fälle zu übertragen, die auf ähnliche Salzbildung unter Wasserabspaltung schliessen liessen.

Nach den Ausführungen der genannten Forscher findet die Salzbildung der Triphenylmethankohlenwasserstoffe zunächst unter Anlagerung von einem Molekül Säure an eine der Amidogruppen statt; diese farblose Verbindung geht aber sofort, oder, wie bei dem Malachitgrün, durch gelindes Erwärmen unter Wasserabspaltung, welche auf Kosten der am Methankohlenstoff befindlichen Hydroxyl-Gruppe und des Wasserstoffatoms der Säure eintritt, in den Farbstoff über.

Der Vorgang kann durch folgende Formel beschrieben werden:



Die Rückbildung des farblosen Carbinols aus den Salzen erfolgt durch Wasser-Aufnahme, unter Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung.

Die Versuche zur Darstellung des p-Amidobenzylalkohol sind nicht neu.

Beilstein[1]) und Kuhlberg unternahmen es zuerst ohne Erfolg, durch Reduktion von p-Nitrobenzylacetat und Verseifen des Esters den p-Amidobenzylalkohol darzustellen.

O. und G. Fischer[2]) erhielten durch Reduktion des von Beilstein und Kuhlberg dargestellten p-Nitrobenzylacetats mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff einen in farblosen Blättchen krystallisierenden, bei 95° schmelzenden Körper, welchen sie nach den bei der Analyse gefundenen Werten als p-Amidobenzylalkohol bezeichneten.

Das salzsaure Salz, erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure und Eindampfen bis zur

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 147, 343.

[2]) Ber. XXIV, 724.

Krystallisation, bildet farblose Nadeln. Der Chlorgehalt entspricht der normalen Struktur des Salzes.

An der Luft, sowie beim Trocknen auf 100° bis 120° färbt es sich schön gelb; löst man das gelbe Salz in Wasser, so wird die Lösung farblos und scheidet beim Eindampfen wieder das normale Salz ab.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist ebenfalls normal zusammengesetzt und zeigt dasselbe Verhalten wie das salzsaure Salz.

Das schwefelsaure Salz der Base ist sehr unbeständig. Die schwach gelben Nadeln zerfallen an der Luft in ein öliges Produkt.

Mit den aromatischen Aldehyden reagiert die Base in gleicher Weise wie o-Amidobenzylalkohol unter Wasseraustritt.

O. und G. Fischer haben die Reaktionsprodukte der Base mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd untersucht.

Durch halbstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung.

Die Benzoylverbindung entsteht nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Behandeln der Base mit Benzoylchlorid in schwach alkalischer Lösung.

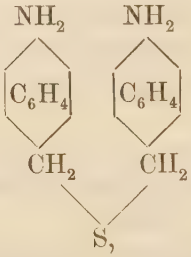
Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Otto Fischer habe ich Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener anderer Körper auf die Base angestellt.

Im Verlaufe der Arbeit war der bei der trockenen Destillation der Base auftretende intensive Geruch nach Schwefelwasserstoff, sowie das bei Kondensationsversuchen der Base mit Aceton sich bildende mercaptanartige Nebenprodukt auffallend.

Die Vermutung, dass in der von O. und G. Fischer erhaltenen Base nicht der p-Amidobenzylalkohol, sondern

ein Schwefelhaltiger Körper vorliege, wurde durch den Nachweis von Schwefel in der mehrmals aus Alkohol umkrystallisierten Base bestätigt.

Die quantitative Schwefelbestimmung gab Zahlen, welche für die Annahme folgender Verbindung sprechen:



welche durch Bestimmung des Molekulargewichts festgestellt wurde.

Das p-Diamidodibenzylsulfid zeigt, wie aus obigem ersichtlich, bei den meisten Reaktionen grosse Ähnlichkeit mit p-Amidobenzylalkohol, indem es mit den Aldehyden in gleicher Weise reagiert wie der o-Amidobenzylalkohol. Andrerseits ist das Schwefelatom leicht eliminierbar, wie aus dem Verhalten der Base bei der Reduktion und bei der Kondensation mit Anilin ersichtlich ist.

Experimenteller Teil.

p-Diamidodibenzylsulfid.

$$S\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_4NH_2\\ \diagdown CH_2C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

Da die von O. und G. Fischer angegebene Methode zur Darstellung des p-Diamidodibenzylsulfids ziemlich umständlich und von der Einhaltung gewisser Bedingungen abhängig war, wurde versucht durch Behandeln von p-Nitrobenzylchlorid mit Schwefelkali eine einfachere Methode zur Gewinnung des p-Diamidodibenzylsulfids zu erhalten.

Durch Reduktion des aus p-Nitrobenzylchlorid und Schwefelkali erhaltenen p-Dinitrodibenzylsulfids musste die Base leicht gewonnen werden.

Zu diesem Zwecke wurden 2 Moleküle p-Nitrobenzylchlorid mit einem Molekül frisch bereitetem neutralem Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung 5 Stunden rückfliessend gekocht. Aus der vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrierten und eingeengten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein rotes Harz ab, aus welchem jedoch das nach der Theorie erwartete p-Dinitrodibenzylsulfid nicht erhalten werden konnte.

Die Molekulargewichtsbestimmung des in der Folge nach dem von G. Fischer angegebenen Verfahren hergestellten p-Diamidodibenzylsulfids gab folgendes Resultat:

Angewandt wurde die Methode der Siedepunktserhöhung nach Beckmann. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Angewandte Substanz in 10 g Benzol:	Siedepunkts-Erhöhung:	Gefunden: Molekulargewicht:
I. 0,073	0,078°	249
II. 0,1472	0,115°	254
III. 0,1655	0,185°	238.

Berechnet für:

$$S\begin{cases}CH_2C_6H_4NH_2\\CH_2C_6H_4NH_2\end{cases} = 244.$$

Einwirkung von α-Naphtol auf p-Didiazodibenzylsulfid.

Eine Lösung von p-Diamidodibenzylsulfid in verdünnter Schwefelsäure wird in der Kälte mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert.

Die Lösung des Diazosalzes wird nach und nach einer zuvor bereiteten Lösung von 2 Molekülen α-Naphtol in berechneter Menge Natronlauge unter Umschütteln zugesetzt. Der sofort entstehende violette Niederschlag wird gesammelt und aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert.

Der auf diese Weise erhaltene Körper bildet kleine, grün schimmernde Krystalle, welche bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Analyse wurde gefunden:

Berechnet für: $S\begin{cases}CH_2 . C_6H_4N = N . C_{10}H_6OH\\CH_2\ \ C_6H_4N = N . C_{10}H_6OH\end{cases}$

	Gefunden:
C = 73,65%	C = 73,38%
H = 4,69%	H = 5,01%
N = 10,11%	N = 10,10%
S = 5,77%	S = 5,49%.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Eisessig.

Mit Kalilauge giebt sie ein leicht lösliches Salz.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Einwirkung von β-Naphtol auf p-Didiazodibenzylsulfid.

Der auf gleiche Weise aus β-Naphtol erhaltene ziegelrote Niederschlag fällt aus heissem Alkohol und Chloroform in schönen roten Blättchen aus, welche bei 237° schmelzen.

Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Bei der Analyse wurden folgende Werte gefunden:

Berechnet für $S\begin{cases} CH_2C_6H_4N = N \cdot C_{10}H_6OH \\ CH_2C_6H_4N = N \cdot C_{10}H_6OH \end{cases}$

	Gefunden:
C = 73,65 %	C = 73,47 %
H = 4,69 %	H = 5,10 %
N = 10,11 %	N = 10,22 %
S = 5,77 %	S = 5,52 %.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure prachtvoll kirschrot.

In wässriger Kalilauge ist die Substanz unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in alkoholischem Kali.

Einwirkung von Resorcin auf p-Didiazodibenzylsulfid.

Durch Einwirkung von Resorcin auf die schwefelsaure Lösung des p-Didiazodibenzylsulfids, bei Gegenwart von essigsauren Natron wird ein braungelber Niederschlag gebildet, welcher durch wiederholtes

Auskochen mit absolutem Alkohol als braunes krystallinisches Pulver erhalten wird.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther, und schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbbrauner Farbe, ebenso in wässrigem Ätzkali.

Die Analyse gab folgende, für den Eintritt von 2 Molekülen Resorcin stimmende Werte.

Berechnet für: $S\begin{cases} CH_2C_6H_4N = N \cdot C_6H_3\overset{OH}{OH} \\ CH_2C_6H_4N = N \quad C_6H_3\overset{OH}{OH}. \end{cases}$

	Gefunden:
C = 64,19%	C = 63,89%
H = 4,53%	H = 4,82%
N = 11,53%	N = 11,52%
S = 6,58%	S = 6,27%.

Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf p-Diamidodibenzylsulfid.

Ein Molekül p-Diamidodibenzylsulfid wird während einer halben Stunde mit zwei Molekülen p-Nitrobenzaldehyd im Ölbade auf 120° erhitzt.

Die nach dem Erkalten erstarrende Masse wird durch öfteres Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

Der Körper bildet gelbe Nadeln, welche bei 173° schmelzen. Er ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig, unlöslich in Äther.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Annahme folgender Formel:

Berechnet für: $S\begin{cases} CH_2C_6H_4N = CH \cdot C_6H_4 - NO_2 \\ CH_2C_6H_4N = CH \quad C_6H_4 \quad NO_2. \end{cases}$

	Gefunden:
C = 65,88%	C = 65,59%
H = 4,31%	H = 4,63%
N = 10,98%	N = 11,06%
S = 6,27%.	S = 5,94%.

Die fetten Aldehyde und Ketone, welche auf ihr Verhalten gegen p-Diamidodibenzylsulfid geprüft wurden, wirkten auf die Base teils gar nicht ein, teils lieferten sie harzige Produkte, welche nicht näher untersucht werden konnten.

So gaben Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral ölige Kondensationsprodukte.

Reines Aceton reagierte bei mehrstündigem Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade nicht mit der Base, während nach sechsstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° ein braunes Harz sich bildete, welches Geruch nach Mercaptan zeigte. Es war jedoch nicht möglich einen reinen Körper daraus zu isolieren.

p-Diamidodibenzylsulfid mit der berechneten Menge Benzoïn drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, gab harzige Produkte, während vierstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung keine Veränderung bewirkte.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Diamidodibenzylsulfid.

Die Lösung der Base in absolutem Alkohol wird mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff 7 Stunden rückfliessend gekocht. Schon nach Verlauf einer halben Stunde trübt sich die Mischung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und nach und nach scheidet sich ein gelbweisses krystallinisches Pulver ab, welches, von der alkoholischen Flüssigkeit abfiltriert, durch seine Unlöslichkeit in sämmtlichen organischen Lösungsmitteln sich auszeichnet.

Nach den bei der Analyse gefundenen Zahlen ist anzunehmen, dass ein Molekül Schwefelkohlenstoff mit einem Molekül der Base in Reaktion getreten ist, nach folgender Gleichung:

$$S\begin{matrix}CH_2C_6H_4NH_2\\CH_2C_6H_4NH_2\end{matrix} + CS_2 = H_2S$$

$$+ S\begin{matrix}CH_2C_6H_4NH\\CH_2C_6H_4NH\end{matrix}C = S.$$

Berechnet für: $S\begin{matrix}CH_2C_6H_4NH\\CH_2C_6H_4NH\end{matrix}C = S.$

C = 62,94 %
H = 4,89 %
N = 9,79 %
S = 22,37 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	63,01 %	63,06 %	
H =	5,35 %	5,25 %	
N =	10,31 %	10,24 %	
S =	20,98 %.	21,54 %.	21,46 %.

Die Substanz schmilzt bei 223° und löst sich weder in Ätzalkalien noch in verdünnten Säuren.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Base.

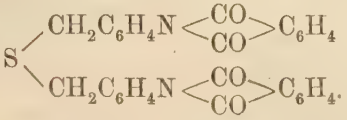
Ein Molekül p-Diamidodibenzylsulfid wird mit 2 Molekülen Phtalsäureanhydrid eine halbe Stunde im Ölbade auf 130° bis 140° erhitzt. Die nach dem Erkalten fest werdende Masse wird mit Natriumcarbonat behandelt zur Entfernung überschüssiger Phtalsäure und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhalten.

Grosse gelbliche Nadeln, welche bei 225° schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Nach den bei der Analyse gefundenen Zahlen sind zwei Moleküle Phtalsäureanhydrid mit einem Molekül der Base in Reaktion getreten.

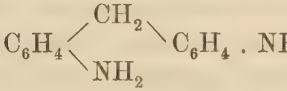
Berechnet für:



	Gefunden:
C = 71,43 %	C = 71,12 %
H = 3,97 %	H = 4,28 %
N = 5,55 %	N = 5,66 %
S = 6,35 %.	S = 6,13 %.

Monochloressigsäure mit p-Diamidodibenzylsulfid im Wasserbade erwärmt, gab ein gelbes Öl, welches selbst bei langem Stehen in der Winterkälte nicht fest wurde.

p-Diamidodiphenylmethan.



p-Diamidodibenzylsulfid wird mit der doppelten Menge Anilin und ebensoviel Chlorzink zwei Stunden im Ölbade auf 150° bis 160° erhitzt.

Das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrende Reaktionsprodukt wird zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt. Der von der wässrigen Flüssigkeit abfiltrierte Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge im Überschuss versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein gelbes Öl, welches sehr bald krystallinisch erstarrt.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroïn

werden farblose Blättchen erhalten, welche bei 88° schmelzen und die Eigenschaften des Diamidodiphenylmethans zeigen.

Berechnet für: $\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} \diagdown\!\diagup CH_2$.

	Gefunden:
C = 78,78 %	C = 78,59 %
H = 7,07 %	H = 7,29 %.
N = 14,14 %.	

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf p-Diamidodibenzylsulfid.

Ein Molekül der Base, in Toluol gelöst, wird unter Abkühlen mit der berechneten Menge Phosgen versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion vollzieht sich unter deutlicher Entwicklung von Salzsäure und Abscheidung eines gelbweissen Körpers, welcher sich nach dem Abfiltrieren als das salzsaure Salz des p-Diamidodibenzylsulfids erwies.

Der nach dem Abdestillieren des Toluols bleibende weisse, krystallinische Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt und bildet farblose Krystalldrusen, welche bei 129° schmelzen und in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind.

Die Analyse gab folgende für die Formel

$$S\begin{matrix} \diagup CH_2C_6H_4 \,.\, N = C = O \\ \diagdown CH_2C_6H_4 \,.\, N = C = O \end{matrix}$$

stimmende Werte:

Berechnet für:

$$S\begin{matrix} \diagup CH_2C_6H_4N = C = O \\ \diagdown CH_2C_6H_4N = C = O. \end{matrix}$$

C = 64,86 %
H = 4,05 %
N = 9,45 %
S = 10,81 %.

Gefunden:

$C = 64{,}48\,\%$

$H = 4{,}26\,\%$.

Die Menge des erhaltenen Körpers ist eine sehr geringe, da durch die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure der grösste Teil des p-Diamidodibenzylsulfids als salzsaures Salz gefällt wird.

Reduktion des p-Diamidodibenzylsulfids.

Nachdem zwölfstündige Einwirknng von Natriumamalgam auf eine Lösung der Base in verdünntem Alkohol dieselbe nicht verändert hatte, wurde der Versuch nach dem von Bamberger[1]) zur Darstellung hydrierter Basen angewandten Verfahren wiederholt. Zu diesem Zwecke lässt man eine heisse Lösung von p-Diamidodibenzylsulfid in Amylalkohol in dünnem Strahle zu metallischem Natrium fliessen, welches sich in Amylalkohol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet.

Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen ist, wird der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben und das alkoholische Destillat mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Aus der vom Amylalkohol getrennten sauren wässrigen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Natriumcarbonat eine weisse Base aus, welche, nachdem sie durch Umkrystallisieren gereinigt ist, den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des p-Toluidins zeigte.

Der Vorgang bei dieser Reaktion kann durch folgende Formel veranschaulicht werden:

$$S\begin{cases} CH_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ CH_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, NH_2 \end{cases} + 4\,H$$

$$= 2\,CH_3 \,.\, C_6N_4 \,.\, NH_2 + H_2S.$$

---

[1]) Ber. XX, 2916.

Der gebildete Schwefelwasserstoff wird durch das vorhandene Alkali gebunden.

Jodmethyl und Jodäthyl wirken auf p-Diamidodibenzylsulfid träge ein.

Ein Molekül der Base, in Holzgeist gelöst, wurde mit zwei Molekülen Jodmethyl drei Stunden unter Druck auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols hinterblieb ein braunes Öl, aus welchem sich bei längerem Stehen einige Kryställchen abschieden.

Zur Gewinnung der reinen sekundären Base wurde das Öl in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt. Der entstandene braune Niederschlag gab wohl die für die Nitrosamine charakteristische Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure, es konnte jedoch kein reiner Körper aus demselben erhalten werden.

Versuche zur Darstellung des p-Amidobenzylalkohols.

Analog dem o-Amidobenzylalkohol, welchen Friedländer und Henriques durch Reduktion von o-Nitrobenzylalkohol darstellten, musste auch der p-Amidobenzylalkohol aus p-Nitrobenzylalkohol auf leichte Weise entstehen.

Letzteren erhält man nach der von Söderbaum[1]) und Wiedmann für Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols angegebenen Methode auf folgende Weise:

10 g p-Nitrobenzylchlorid werden mit 8 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 150 g Wasser fünfstündlich rückfliessend gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des p-Nitrobenzylalkohols in farblosen Nadeln ab, während die geringe Menge des als Harz

[1]) Ber. 25, 3291.

ausgeschiedenen Produktes durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden kann.

Die verschiedenen Reduktionsmethoden, welche angewandt wurden, ergaben sämtliche amorphe oder harzige Zersetzungsprodukte.

Reduktion des p-Nitrobenzylalkohols mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung lieferte ein rotes amorphes Pulver, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ebenso resultatlos verlief die Reduktion des Alkohols mittelst Zink und Salzsäure unter Abkühlen sowohl in wässriger, wie in alkoholischer Lösung.

Eine alkoholische Lösung des p-Nitrobenzylalkohols mit Schwefelammonium behandelt, gab nach dem Verdampfen des Alkohols geringe Ausbeute eines in farblosen Blättchen krystallisierenden, bei 96° schmelzenden Körpers, welcher sich als identisch mit p-Diamidodibenzylsulfid erwies.

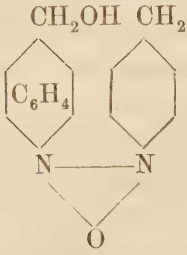
Nachdem es Bamberger[1]) gelungen war, durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub in wässriger Lösung das früher schwer zugängliche Phenylhydroxylamin darzustellen, lag es nahe, dieses Verfahren auch auf die Herstellung des p-Amidobenzylalkohols zu übertragen, da sämmtliche früher angewandten Reduktionsmittel anscheinend zu tieferen Zersetzungsprodukten geführt hatten.

Angestellte Versuche lieferten aber nicht den gewünschten p-Amidobenzylalkohol; dagegen entstanden schön krystallisierende Zwischenprodukte, von welchen der p-Azoxybenzylalkohol näher untersucht wurde.

---

[1]) Ber. XXVII, 1433.

p-Azoxybenzylalkohol.

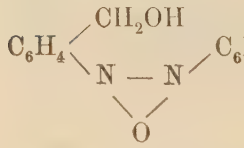


p-Nitrobenzylalkohol wird mit der achtfachen Menge stark verdünnten Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt. In die heisse Lösung wird nach und nach die doppelte Menge vom angewandten p-Nitrobenzylalkohol an Zinkstaub eingetragen und die Mischung noch 15 bis 20 Minuten erhitzt. Dann wird die gelbrote Lösung vom Zinkschlamm abfiltriert und der Alkohol möglichst rasch verdampft. Aus der wässrigen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein rötlichgelber Krystallbrei ab, welcher wie die Analyse des aus Benzol umkrystallisierten Körpers ergab, aus einem Gemenge der Azo- und Azoxy-Verbindung besteht.

Es gelang aber nur die Azoxy-Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser in hellgelben filzigen Nadeln, vom Schmelzpunkt 163° bis 164° zu erhalten.

Die Analyse ergab die für obige Formel stimmenden Werte:

Berechnet für:



C = 65,12 %
H = 5,65 %
N = 10,88 %.

Gefunden:
C = 65,17 %
H = 5,65 %
N = 10,88 %.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in heissem Wasser.

Längere Einwirkung von Zinkstaub auf p-Nitrobenzylalkohol führte zu einem, in gelben Flocken sich abscheidenden Produkte, welcher an der Luft verharzte.

Da die Salze des alkylierten p-Amidobenzylalkohols für die Untersuchung der in der Einleitung erwähnten Wasserabspaltung von Interesse waren, wurde versucht, nach dem von Rousset[1]) angegebenen Verfahren den p-Dimethylamidobenzylalkohol herzustellen.

Knöfler[2]) und Bösnek erhielten durch Kondensation von Chloralhydrat und Dimethylanilin und Verseifen des gebildeten Dimethylamidophenyl-oxytrichloräthans mit Kalilauge den p-Dimethylamidobenzaldehyd.

Aus letzterem stellte Rousset durch halbstündiges Kochen von gleichen Mengen Aldehyd und Ätzkali, welches in der Hälfte seines Gewichts Wasser gelöst war, den bei 62° schmelzenden Dimethylamidobenzylalkohol dar.

Trotz öfters wiederholter Versuche gelang es nur einmal, geringe Mengen eines bei 64° schmelzenden Körpers zu erhalten, welcher die von Rousset angegeben Eigenschaften hatte. Fast immer führten die Versuche zu unzersetztem Aldehyd, während sich bei Anwendung der doppelten Menge Ätzkali ein Öl bildet, welches nach dem Destillieren im Vacuum nicht fest wurde.

Das Platinsalz der bei 64° schmelzenden Verbindung bildet gelbe Nadeln, während es nicht möglich war, das salzsaure Salz in krystallisierter Form zu erhalten.

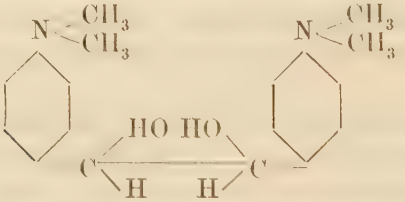
Durch Reduktion des p-Dimethylamidobenzaldehyds mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung entstehen zwei schön krystallisierende Körper, welche

---

[1]) Bull. de la Soc. ch. III, 318.

[2]) Ber. XVIII, 1516.

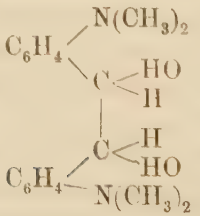
als Analoge der beiden aus Benzaldehyd auf gleiche Weise entstehenden isomeren Hydrobenzoïne angesehen wurden und denen folgende Konstitution zukommt:



Zur Darstellung der beiden Körper werden 6 g p-Dimethylamidobenzaldehyd in 30 g Alkohol und 100 g Wasser gelöst, und 5 bis 6 Stunden mit 300 g $2^1/_2$ %igem Natriumamalgam auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die heisse alkoholische Lösung von den ausgeschiedenen Flocken abgegossen und der Alkohol verdampft. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine weisse Nadeln aus, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 110° bis 111° schmelzen.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Werte:

Berechnet für:



C = 72,00 %
H = 8,00 %
N = 9,33 %.

Gefunden:

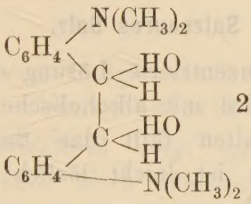
I.	I.
C = 71,22 %	71,36 %
H = 8,35 %	8,59 %.
N = 9,43 %.	

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Aus letzterem krystallisiert die Base in langen Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten.

Die Lösung der Base in Essigsäure färbt sich bei schwachem Erwärmen dunkelgrün und wird auf Zusatz von Mineralsäuren wieder farblos.

Das salzsaure Salz der Base fällt auf Zusatz von Salzsäure zur heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in farblosen Blättchen aus, welche sich an der Luft, sowie beim Erhitzen auf 110° grün färben und bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmelzen.

Die Chlorbestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz gab für die Formel



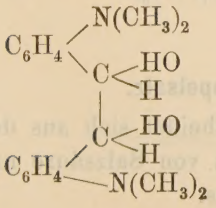
stimmende Zahlen.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,03 %.	Cl = 18,78 %.

Aus dem bei der Reduktion des p-Dimethylamidobenzaldehyds mit Natriumamalgam sich in farblosen Klümpchen ausscheidenden Körper werden durch Umkrystallisieren aus heissem absoluten Alkohol feine Tafeln erhalten, welche bei 176° schmelzen.

Bei der Analyse wurden gefunden:

Berechnet für:



C = 72,0 %
H = 8,0 %
N = 9,33 %.

Gefunden:

I.	II.
C = 71,56 %	C = 71,61 %
H = 8,49 %	H = 8,26 %.
N = 9,62 %.	

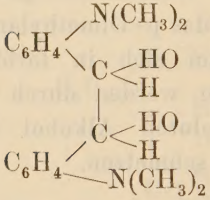
Die in Alkohol schwer, in Benzol leicht, in Äther und Ligroïn kaum lösliche Base zeigt beim Lösen in warmer Essigsäure dasselbe Verhalten, wie der bei 111° schmelzende Körper.

Salzsaures Salz.

Die heisse konzentrierte Lösung der Base in absolutem Alkohol wird mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Beim Erkalten fällt das Salz in farblosen Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Die Chlorbestimmung nach Carius gab folgendes Resultat:

Berechnet für:



2 HCl. Cl = 19,03 %.

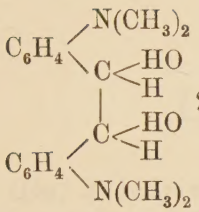
Gefunden:

Cl = 18,83 %.

Platindoppelsalz.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der heissen Lösung der Base auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid in gelben Nadeln aus.

Berechnet für:



$2\,HClPtCl_4$.

$Pt = 27{,}39\,\%$.

Gefunden:

I.	II.
$Pt = 26{,}65\,\%$.	$27{,}36\,\%$.

Einwirkung von Salpetersäure auf p-Nitrobenzylchlorid.

p-Nitrobenzylchlorid zeigt gegen Salpetersäure grosse Beständigkeit. Nach zehnstündigem Erhitzen der Substanz mit roter, rauchender Salpetersäure wurde das Ausgangsprodukt unzersetzt wieder erhalten. Ebenso erfolglos war einstündiges Kochen mit wasserfreier Salpetersäure.

Durch sechsstündiges Erhitzen mit reiner Salpetersäure in geschlossenem Rohr auf 150° wurde ein Körper erhalten, welcher aus heissem Wasser in farblosen Blättchen krystallisiert, welche bei 232° schmelzen.

Durch die Analyse und ihr Verhalten gegen Natriumcarbonat wurde die Substanz als p-Nitrobenzoësäure festgestellt.

Die Oxydation verläuft quantitativ.